

DOI: 10.13208/j.electrochem.121024

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 60-65

Artical ID:1006-3471(2014)01-0060-06

Http://electrochem.xmu.edu.cn

ZnO 包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的表面结构和电化学性能

刘昌位¹, 王 宇¹, 郭玉忠¹, 淡露露¹, 王剑华^{2*}

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学分析测试中心, 云南 昆明 650093)

摘要: 在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料表面包覆 ZnO, 通过 X 射线衍射(XRD)和光电子能谱(XPS)分析包覆层对正极材料表面状态的改变, 并考察了改性后材料的放电容量、首次不可逆容量等电化学性能变化. 结果表明: ZnO 主要存在于材料表面并影响着材料表面组成和电化学性质, 材料表面镍和锰的含量随着包覆量的增加而增大; 400 °C 热处理可使过渡金属与锌在材料表面形成复合氧化物, 过渡金属的结合能增大; 包覆 2%(by mass, 下同)的 ZnO 可有效抑制 55 °C 下充放电时 3.6 V 附近的不可逆反应, 提高了材料的首次库仑效率; 包覆 2% ZnO 的电池材料在 55 °C/0.5C 的放电比容量和循环寿命最佳.

关键词: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 包覆; 表面; 锂离子电池

自从 Ohzuku^[1]于 2001 年研究得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 由于其高比容量、低成本、良好的循环性能和较好的安全性能而备受关注, 被视为有希望用于动力电池的正极材料之一. 然而该材料仍然存在某些问题, 如振实密度低、首次不可逆容量较大、倍率性能不足^[2]以及高于室温使用时电池容量衰减较快. 电极材料的表面结构对电化学性能有很大影响. 首次电化学过程中材料表面会与电解液发生不可逆反应, 形成固相电解质膜(SEI)^[3-4], 导致了首次不可逆容量损失. 过放电则造成活性材料过渡金属溶出和材料表面结构破坏, 从而导致电池容量快速衰减.

表面包覆是一种有效改善电化学性能的方法^[5], 可以增加正极材料的表面稳定性, 提高其首次效率和循环寿命. 研究较多的是金属氧化物如 Al_2O_3 ^[6]、 AlPO_4 ^[7]、 ZrO_2 ^[8]等. ZnO 曾用于包覆尖晶石型的 LiMn_2O_4 ^[9]、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ^[10]正极材料, 可抑制电极中锰的溶解. 用 ZnO 包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料也能提高电池的循环性能^[11], 但对高于室温的电化学性能的影响目前仍未见报道. 本文考察了

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料包覆 ZnO 后表面状态及不同温度充放电的电化学性能.

1 实 验

1.1 材料制备

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR) 按摩尔比 Ni:Co:Mn = 1:1:1 配制溶液, 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 NaOH 溶液和一定量络合剂 NH_4OH 溶液同时滴入反应釜中, 水浴温度 55 °C, 控制 pH 值在 11.0 ~ 11.5 得前驱体. 再与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR) 按摩尔比 1:1.05 混合研磨, 900 °C 下煅烧 24 h 得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料. 以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR) 为 ZnO 源, 包覆量按 1% 和 2% 将 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量蒸馏水中, 加入 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料超声波混均, 在 120 °C 干燥 6 h 除去水分, 将该混合物研磨后在马弗炉内 400 °C 煅烧 1 h, 研磨过筛 300 目即得到包覆 ZnO 的正极活性材料. 将未包覆的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、包覆 1% 和 2% ZnO 的活性材料分别标记为样品 Z_0 、 Z_1 、 Z_2 .

1.2 材料结构分析

使用 X 射线衍射仪 (D/max 2200X, 日本) 进行分析材料晶体结构, 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$ 射线(波长为 0.15418 nm), 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$. 通过电感耦合等离子光谱 (ICPS-1000II analyzer, 日本) 测定材料的 Zn^{2+} 的含量. 通过光电子能谱 (Phi 5500, 美国) 确定材料的表面组成和元素价态, 每个电子能量值都经 C1s 峰 (284.6 eV) 校正.

1.3 电池组装和测试

将包覆前后的正极活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照 85:9:6 的质量比混合, 以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 搅拌混合成浆, 均匀涂覆于铝箔上, 100°C 干燥 12 h 即得正极. 裁成 ϕ 12 mm 的正极与锂箔负极、Celgard2300 型聚丙烯膜隔膜、电解液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$; EC:EDC:DMC = 1:1:1, by volume) 在氩气保护的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池. 使用蓝电电池测试仪 (CT2001A, 武汉金诺电子) 测试电池的电化学性能, 电压窗口 2.75 ~ 4.2 V.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的晶体结构和化学状态

表 1 列出电感耦合等离子光谱 (ICP) 测试 ZnO 包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料粉体的锌含量. 结果显示 ZnO 含量非常接近设计值. 图 1 是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 包覆前后样品 Z_0 、 Z_1 和 Z_2 的 XRD 谱图. 图 1 中可以看出, ZnO 包覆并没有改变 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的晶体结构, 3 种材料的 XRD 谱图非常相似, 均为典型的层状氧化物 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 状结构, 属 $R\text{-}3m$ 空间群, 无杂峰. 图中 (006)/(102) 和 (018)/(110) 峰均明显分裂, 表明合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料有很好的层状结构^[3]. 而谱图上没发现 ZnO 的特征峰是由于 ZnO 量太少,

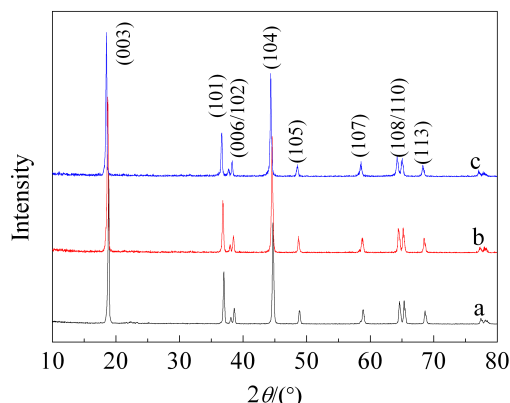


图 1 Z_0 (a)、 Z_1 (b) 和 Z_2 (c) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Z_0 (a), Z_1 (b) and Z_2 (c)

检测不出. 当 ZnO 包覆量大于 4% 就可看到 ZnO 的特征峰^[12].

Li 等^[13]认为可用 XRD 谱图 (003) 和 (104) 衍射峰强度 I_{003}/I_{104} 的比值表征镍钴锰三元复合层状材料结构中阳离子的混排度, $I_{003}/I_{104} > 1.2$ 时, 阳离子混排度较小, 其层状结构更稳定, 电化学性能更佳. 计算结果表明, 样品 Z_0 、 Z_1 、 Z_2 的 I_{003}/I_{104} 值分别为 1.5, 1.3 和 1.4, 均大于 1.2, 3 种材料的层状结构很好, 阳离子混排极小. 此外, 胡传跃等^[14]认为可以用 $(I_{106} + I_{102})/I_{101}$ 的比值表征六角晶格的有序性, 其值越小则六角晶格有序性越好. 计算结果表明, 3 种样品的 $(I_{106} + I_{102})/I_{101}$ 比值分别为 0.44、0.48 和 0.48, 样品 Z_0 的 $(I_{106} + I_{102})/I_{101}$ 值最小, 而 ZnO 包覆后其材料晶格的有序性降低, 这可能预示少量 Zn 原子进入晶格中.

表 2 中给出了样品 Z_2 的 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Zn } 2p_{1/2}$ 结合能为 1022.1 eV 与 1045.4 eV, 数据和文献^[15]报道的 ZnO 结合能 (1022.5 eV 和 1045.5 eV) 非常接近, 说明其表面存在的锌主要是二价, ZnO 包覆使过渡金属 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 的结合能增大. 表 2 中列出分峰拟合结果, Peak 1 的能量值与 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 结合能一致, Peak 2 为结合能增大部分. 图 2 给出样品 Z_2 (含 2% ZnO) 的 XPS 峰拟合结果. 从图 2 看出, 占锰元素 70% 对应能量值 642.8 eV, 钴的 25% 对应能量值 782.0 eV, 镍的 33% 对应能量值 856.8 eV. 因 XPS 化学位移反映元素的不同结合环境, 过渡金属的高结合能部分可能来自其价态增高, 也可能结合了其它元素生成新的化合物. 如 Al 加入 LiCoO_2 形成 LiAlCoO_2 固溶体使 Co 的结

表 1 电感耦合等离子光谱 (ICP) 锌含量测试结果

Tab. 1 The contents of zinc obtained from ICP (% by mass)

Sample	Zn/%	ZnO/%
	/%	/%
Z_0	0	0
Z_1	0.81	1.01
Z_2	1.60	2.00

表 2 样品 Z_0 、 Z_1 和 Z_2 的电子结合能峰拟合数据
Tab. 2 Binding energy (eV) and data of peak fitting from XPS

Samples	Ni 2p		Co 2p		Mn 2p		Zn 2p	
	Peak1	Peak2	Peak1	Peak2	Peak1	Peak2	Zn 2p _{3/2}	Zn 2p _{1/2}
Z_0	855.5	—	780.5	—	642.5	—	—	—
Z_1	855.2	857.5	780.4	782.4	642.5	644.2	1022.1	1045.4
Z_2	855.0	856.8	780.2	782.0	641.0	642.8	1022.1	1045.5
Ref.[17]	854.5	857.4	779.9	—	641.9	—	1022.5	1045.5

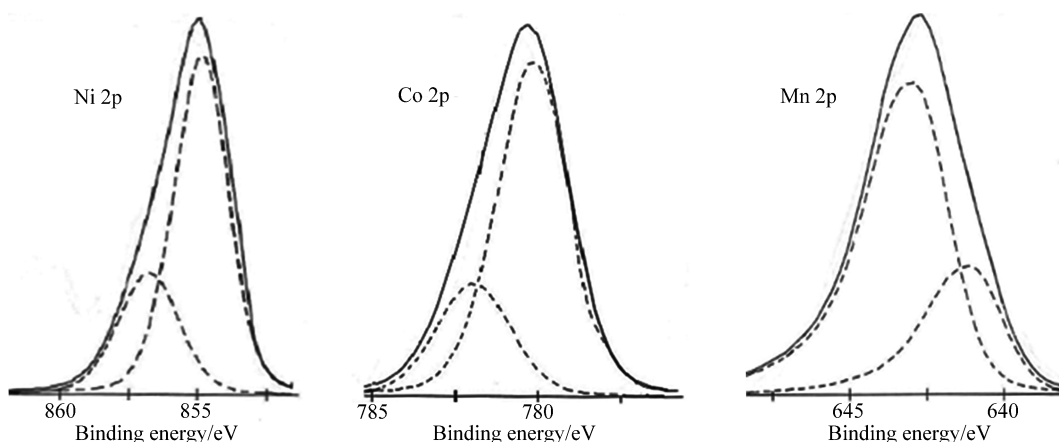


图 2 Z_2 (含 2% ZnO)材料的 Ni 2p_{3/2}、Co 2p_{3/2}、Mn 2p_{3/2} 的光电子能谱(实线)及拟合曲线(虚线)
Fig. 2 XPS spectra for Ni 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} and Mn 2p_{3/2} of Z_2 (solid line: measured; dashed line: fitting)

合能升高^[16].

3 种材料表面元素含量的摩尔比测试结果列在表 3 中. 假设 ZnO 的 Zn^{2+} 全部扩散进入材料内部, 则 1%和 2% ZnO 包覆样品中 Zn 与 Co 摩尔比为平均含量分别 0.035 和 0.071. 但从表 3 中 XPS 测试得表面 Zn/Co 摩尔比相可知, Zn^{2+} 并没有全部扩散到 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 晶格内, 而绝大部分分布于颗粒的表面. 此外, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 表面的过渡金属的比例偏离化学式组成, 镍和锰含量偏高. 正极材料表面组成与晶体内部的差异此前曾有报道^[18], 但 ZnO 包覆后材料(Z_1 和 Z_2)表面镍和锰的含量比 Z_0 还高, 并随包覆量的增加而增大, 这与此前 Zn 掺杂 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 研究结论相似^[19]. 这种变化显然与材料表面存在的 ZnO 有关, 上述分析可知 ZnO 包覆后材料表面镍和锰的含量增多, 且随包覆量的增加而增大, 因此推知表面过渡金属的高结合能部分来自与锌形成复合氧化物(Zn, Ni, Mn)O.

表 3 样品 Z_0 、 Z_1 和 Z_2 表面元素组份摩尔比

Tab. 3 Molar ratios of the samples Z_0 , Z_1 and Z_2

Sample	Zn/Co	Ni/Co	Mn/Co
Z_0	—	1.21	1.34
Z_1	1.97	1.82	2.02
Z_2	4.33	2.53	2.33

2.2 电化学性能

样品 Z_0 、 Z_1 和 Z_2 组装的扣式电池分别在室温和 55 °C 充放电测试, 电池首先在 0.1C 充放 2 周, 然后在 0.5C 倍率下循环. 图 3A 是 0.1C 首次充放电曲线, 图 3B 是 0.5C 循环 50 次寿命曲线. 未包覆样品 Z_0 在 0.1C 首次充放电容量为 184/164.8 mAh·g⁻¹, 首次库仑效率为 89.5%. 50 周期循环后, Z_0 电池容量由 126.8 mAh·g⁻¹ 衰减至 125.8 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 99.2%. 包覆不同量的 ZnO 的 Z_1 、 Z_2 电池的首周放电比容量较 Z_0 电池都有所下降, 这

可能是由于 ZnO 为非电化学活性物质, 本身并不参加电池反应, 在材料表面形成的 ZnO 包覆层阻碍锂离子的扩散, 降低了首次放电比容量. Z_1 电池的 0.5C 放电比容量与 Z_0 电池相近, 而 Z_2 电池的放电比容量相对较低. 由此可见, 在室温放电并不显示 ZnO 包覆的优越性.

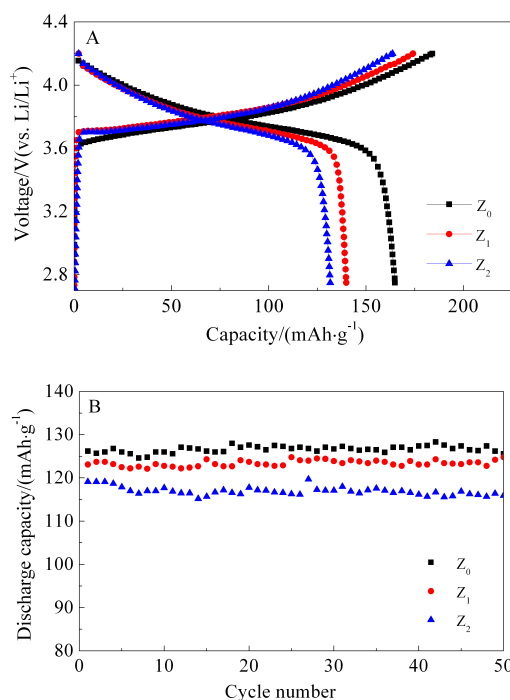


图 3 包覆 ZnO 前后样品在室温下 0.1C 首次充放电 (A) 和 0.5C 循环寿命曲线 (B)

Fig. 3 The first charge-discharge curves (A) and cycling performance curves (B) of Z_0 , Z_1 and Z_2 tested at room temperature

图 4 给出的是样品 Z_0 , Z_1 和 Z_2 组装的扣式电池在 $55^\circ\text{C}/0.1\text{C}$ 首周期充放电曲线. 在 55°C 下, 与室温充/放电比容量相比, Z_0 电池充放电比容量达到 $232.9/155.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能在高温下离子扩散速率更快, 可以脱嵌出更多 Li^+ . 但是首周期效率较低, 仅为 66.7%, 其原因除了材料表面形成较厚 SEI 膜需消耗部分 Li^+ , 还有活性材料表面的副反应加剧. 此前研究^[20-21]表明, 活性材料表面的主要副反应有电解液的分解、活性材料过渡金属溶出或氧脱出造成材料表面晶体结构破坏. 样品 Z_1 和 Z_2 的电池放电比容量分别为 $134.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $158.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其比容量略有降低, 但首次效率提高, 分

别为 67.8% 和 74.0%, 这说明适量 ZnO 包覆可避免正极材料与电解液的直接接触, 抑制某些副反应.

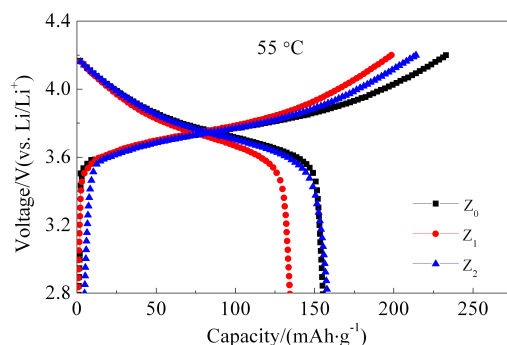


图 4 包覆 ZnO 前后样品在 $55^\circ\text{C}/0.1\text{C}$ 首次充放电曲线

Fig. 4 The first charge-discharge curves of Z_0 , Z_1 and Z_2 samples tested at $55^\circ\text{C}/0.1\text{C}$

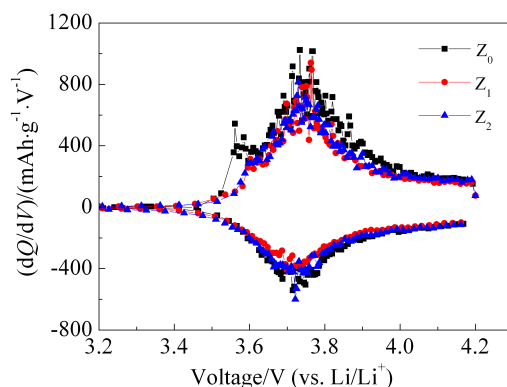


图 5 包覆 ZnO 前后样品的微分电容曲线

Fig. 5 Differential capacity curves of Z_0 , Z_1 and Z_2

样品 Z_0 , Z_1 和 Z_2 的首次充放电微分电容曲线如图 5 所示. 可以看到在氧化曲线上除了 $3.7 \sim 3.9 \text{ V}$ 附近出现反应, Z_0 在 3.6 V 还出现了一个反应而还原曲线没有呈现相应的反应峰, 说明该反应不可逆. 该反应对应着活性材料表面的副反应或 SEI 膜形成与增厚. 样品 Z_1 氧化曲线上在 3.6 V 也有一个较小的不可逆反应峰, 而样品 Z_2 此峰不明显, 故不可逆容量最小, 这与首周期效率结果一致. 说明适量的 ZnO 包覆改变了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料表面状态, 可抑制 3.6 V 附近的不可逆反应.

样品 Z_0 , Z_1 和 Z_2 组装的扣式电池在 $55^\circ\text{C}/0.5\text{C}$ 循环寿命曲线如图 6 所示, Z_0 电池首周期循环放电比容量为 $129.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 周期后, 其容量保持率为 96.7%, 而 Z_1 和 Z_2 首周期循环容量分别为 $127.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $136.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 周期保持率分

别为 95.8%和 96.4%。3 种材料保持率相差不大,都为 96%左右。这说明在常规截止电压和低倍率下 ($< 4.2\text{ V}$, 0.5C), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的循环寿命很好, ZnO 包覆并没有改变此特性。

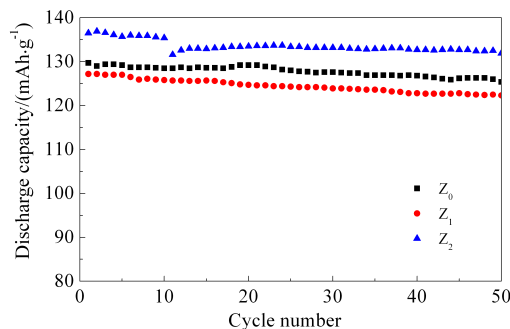


图 6 包覆 ZnO 前后样品在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{C}$ 下循环寿命曲线

Fig. 6 The cycling performances of Z_0 , Z_1 and Z_2 samples tested at $55\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{C}$

3 结 论

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 表面过渡金属的比例偏离化学式组成,其中镍和锰的含量偏高。包覆 ZnO 后材料表面的镍和锰含量随包覆量的增加而增大。表面锌主要以 Zn^{2+} 存在。包覆 ZnO 使过渡金属镍、钴、锰的结合能增大,占锰元素的 70%对应结合能 642.8 eV , 钴的 25%对应结合能 782.0 eV , 镍的 33%对应结合能 856.8 eV 。镍和锰的高结合能可能来自表面形成的复合氧化物 $(\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}$ 。包覆 ZnO 改变了材料的表面状态,包覆 2% ZnO 可有效抑制 3.6 V 附近的不可逆反应,其首次库仑效率从 66.7%提高至 74.0%。包覆 2% ZnO 的样品在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{C}$ 的放电比容量和循环寿命最佳。

参考文献(References):

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion battery[J]. Chemistry Letters, 2001, 68(7): 642-643.
- [2] Myung S T, Lee M H, Komaba S, et al. Hydrothermal synthesis of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as positive electrode material for lithium secondary battery[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(24): 4800-4806.
- [3] Wang Z X, Sun Y C, Chen L Q, et al. Electrochemical characterization of positive electrode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and compatibility with electrolyte for lithium-ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical

- Society, 2004, 151(6): A914-A921.
- [4] Aurbach D. Electrode-solution interactions in Li-ion batteries: A short summary and new insights[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 497-503.
- [5] Li C, Zhang H P, Fu L J, et al. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(19): 3872-3883.
- [6] Kim Y, Kim H S, Martin S W. Synthesis and electrochemical characteristics of Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3): 1316-1322.
- [7] Zeng W Y, He J H. Surface structure investigation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by AlPO_4 coating and using functional electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189 (1): 519-521.
- [8] Huang Y Y, Chen J T, Ni J F, et al. A modified ZrO_2 -coating process to improve electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2009, 188 (2): 538-545.
- [9] Tu J, Zhao X B, Xie J, et al. Enhanced low voltage cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by ZnO coating for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1/2): 2313-317.
- [10] Sun Y K, hong K J, Prakash J, et al. Electrochemical performance of nano-sized ZnO -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V materials at elevated temperatures[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(4): 344-348
- [11] Tan L, Liu H W. Influence of ZnO coating on the structure, morphology and electrochemical performances for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ material[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2011, 4(2): 156-160.
- [12] Chen T C(陈添才). Studies of electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery by doping[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.
- [13] Li D C, Muta T, Zhang L Q, et al. Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1/2): 150-155.
- [14] Hu C Y(胡传跃), Guo J(郭军), Wang X Y(王彤艳), et al. Preparation of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{La}_x\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material by oxalate co-precipitation method[J]. Chinese Journal of Power Source(电源技术), 2012, 34(2): 1230-1232.
- [15] Saw K G, Ibrahim K, Lim Y T, et al. Self-compensation in ZnO thin films: An insight from X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy analyses [J]. Thin Solid

- Films, 2007, 515(5): 2879-2884.
- [16] Daheron L, Dedryvere R, Martinez H, et al. Possible explanation for the efficiency of Al-based coatings on LiCoO_2 surface properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ solid solution [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(23): 5607-5616.
- [17] Choa T H, Parka S M, Yoshio M, et al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate coprecipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1/2): 306-312.
- [18] Kosova N V, Devyatkina E T, Kaichev V V. Optimization of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratio in layered $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ cathodes for better electrochemistry [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 965-969.
- [19] Wang J H (王剑华), Chen T C (陈添才), Huang R A (黄瑞安), et al. Effect of zinc on structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode of Li-ion batteries[J]. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程), 2010, 39(1): 525-529.
- [20] Liu Z, Dahn J R. Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cells using *in situ* X-Ray diffraction and electrochemical studies[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(7): A815-A822.
- [21] Aurbach D, Markovsky B, Rodkin A, et al. On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes: The effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(27): 4291-4306.

Surface Structure and Electrochemical Performance of ZnO Coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

LIU Chang-wei¹, WANG Yu¹, GUO Yu-zhong¹, DAN Lu-lu¹, WANG Jian-hua^{2*}

(1. College of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The surface of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ particles were modified by ZnO. Surface structure and electrochemical properties of the coated materials were investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical tests. The results show that a ZnO coating affects the surface composition of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ particles. The surface contents of nickel and manganese increase with the amount of ZnO coating. ZnO can react with $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and a complex oxide is formed during the heat-treatment at above 400 °C. The electrochemical studies suggest that a ZnO coating hinder the electrochemical reactions near 3.6 V for pristine sample. The initial columbic efficiency is significantly enhanced by coating $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with 2% (by mass) ZnO, which delivers high discharge capacity and shows excellent capacity retention at 55 °C/0.5C.

Key words: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; coating; surface; lithium ion battery